

31.1.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

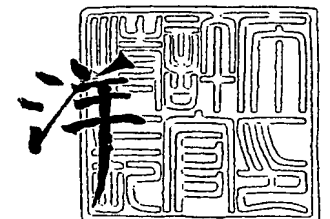
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 9 3 7 7 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 3 7 7 2]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2 0 0 4 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4830
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 鎌田 博稔
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 坂田 優子
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 内田 博
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
 【代表者】 大橋 光夫
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) を含有することを特徴とするレジスト組成物。

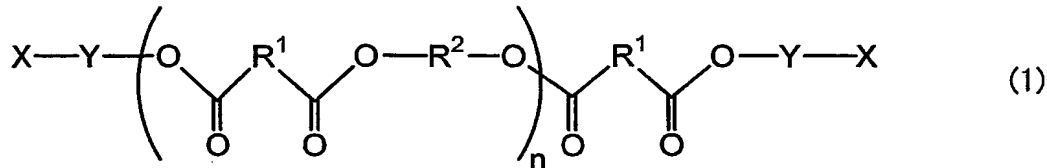
【請求項 2】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の融点が 40～250℃の範囲である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 3】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) が下記式 (1)

【化 1】



(式中、X は反応性基を表わし、Y は 2 価の有機基を表わし、R¹ は置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、R² は 2 価の有機基を表わし、n は 1～30 の整数を表わす。) で示される構造を有するものである請求項 1 または 2 記載のレジスト組成物。

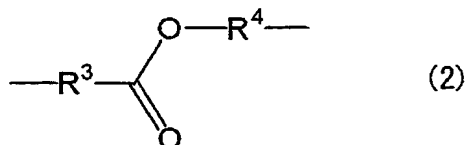
【請求項 4】

X がオキセタニル基、カルボキシ基、酸無水物基、水酸基及びエチレン性不飽和基から選択される反応性基である請求項 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

Y が置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基または下記式 (2)

【化 2】



(式中、R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基または置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、R⁴ は反応性基 X と結合する。) から選択される請求項 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

R¹ が 1, 4-フェニレン基及び 1, 3-フェニレン基から選択されるアリーレン基である請求項 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

R² が置換基を有してもよいアルキレン基、または置換基を有してもよいシクロアルキレン基である請求項 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の含有量が、組成物の樹脂成分中 3～50 質量%である請求項 1 記載のレジスト組成物。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物と着色剤とを含有することを特徴とするインク。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト用組成物を基板にパターン印刷した後加熱して、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) を溶融させながら硬化させることを特徴とするレジスト用組成物の硬化方法。

【請求項 1 1】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）の熱溶融および熱硬化温度が 4 0 ～ 2 5 0 ℃である請求項 1 0 のレジスト組成物の硬化方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物の熱硬化物。

【請求項 1 3】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物の硬化物からなることを特徴とする絶縁保護皮膜。

【請求項 1 4】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物の硬化物からなることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 記載の絶縁保護皮膜を有することを特徴とするプリント配線板。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 記載の層間絶縁膜を有するプリント配線板。

【書類名】明細書

【発明の名称】レジスト組成物、その硬化方法及び用途

【技術分野】

【0001】

本発明はプリント配線板用の絶縁保護皮膜（ソルダーレジスト）や層間絶縁膜として有用な熱硬化性組成物に関する。さらに詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁材料として有用で、パターン印刷後のブリード、熱硬化時のダレ等の線幅変化がみられないため、高精細なパターン形成に適用できる熱硬化性レジスト組成物、その硬化方法及び用途に関する。

【背景技術】

【0002】

配線（回路）パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行なわれるハンダ付け工程において、不必要な部分にハンダが付着しないように保護する目的で、カバーコートもしくはソルダーレジストと呼ばれる保護層をスクリーン印刷でプリント配線板上に被覆することが行なわれているが、回路基板の微細化、高密度化に伴ってソルダーレジストの高精細化の必要性も高まってきた。

【0003】

従来、ソルダーレジストとしては熱硬化型のレジスト組成物が用いられてきた（例えば特公平5-75032号公報（特許文献1）、特開平1-146964号公報（特許文献2）、特開平6-41485号公報（特許文献3））。しかしこれらの熱硬化性ソルダーレジスト組成物は、スクリーン印刷により細線等のパターンを印刷した後に加熱により硬化を行なっている。しかしこの方法を用いた場合、パターン印刷した直後のレジスト組成物が全く硬化していないために、レジストインクから樹脂成分のみ滲みだすブリードや、硬化時の加温により粘度が低下してインクがたれる現象（ダレ）が発生し、目的とする線幅より太くなってしまう問題があった。この問題により熱硬化性ソルダーレジスト組成物では線幅100 μ m以下の高精細なパターン形成は困難とされてきた。

【0004】

上記問題に対し、写真法にてパターンを形成するフォトソルダーレジスト組成物が盛んに用いられるようになってきている。この中でもアルカリ水溶液で現像可能な材料が作業環境面、地球環境面から特に主流になってきており、例えば特開昭64-62375号公報（特許文献4）、特開平3-253093号公報（特許文献5）、特公平1-54390号公報（特許文献6）ではフェノール性またはクレゾール性ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸と反応させ、さらに飽和または不飽和多塩基酸無水物と反応させて得られた樹脂を用いたフォトソルダーレジスト組成物が開示されている。また、フレキシブルプリント配線板用としては、特開平8-134390号公報（特許文献7）、特開平11-65117号公報（特許文献8）ではビスフェノールF型エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸と反応させ、さらに飽和または不飽和多塩基酸無水物と反応させて得られた樹脂を用いたフォトソルダーレジスト組成物が開示されている。しかし写真法の場合、単純な熱硬化型ソルダーレジストと比較して光硬化及びアルカリ現像が必要とされるため、工程が多くなり、製品の歩留まりが悪くなる問題点があった。

【0005】

【特許文献1】特公平5-75032号公報

【特許文献2】特開平1-146964号公報

【特許文献3】特開平6-41485号公報

【特許文献4】特開昭64-62375号公報

【特許文献5】特開平3-253093号公報

【特許文献6】特公平1-54390号公報

【特許文献7】特開平8-134390号公報

【特許文献8】特開平11-65117号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明はスクリーン印刷後に生じるブリードや加熱時に発生するダレを抑制することで高精細なパターン形成を可能とする、ソルダーレジストや層間絶縁膜に好適な熱硬化性のレジスト組成物、その用途及び硬化方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

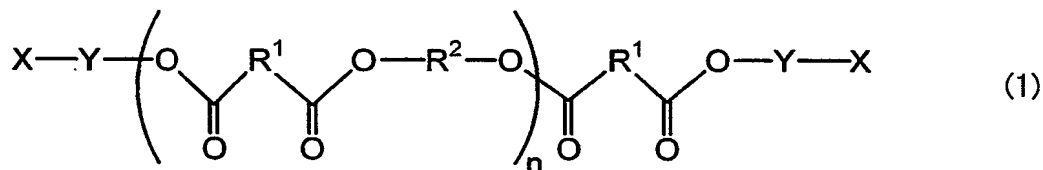
【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）をレジスト組成物に配合すると、ブリードやダレが抑制され、印刷された線幅を維持できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の1～16に示すレジスト組成物、その硬化方法及び用途を提供する。

1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）を含有することを特徴とするレジスト組成物。
2. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）の融点が40～250℃の範囲である前記1記載のレジスト組成物。
3. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）が下記式（1）

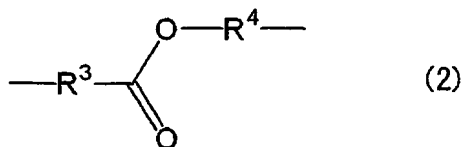
【化1】



（式中、Xは反応性基を表わし、Yは2価の有機基を表わし、R¹は置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、R²は2価の有機基を表わし、nは1～30の整数を表わす。）で示される構造を有するものである前記1または2記載のレジスト組成物。

4. Xがオキセタニル基、カルボキシ基、酸無水物基、水酸基及びエチレン性不飽和基から選択される反応性基である前記3記載のレジスト組成物。
5. Yが置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基または下記式（2）

【化2】



（式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基または置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、R⁴は反応性基Xと結合する。）から選択される前記3記載のレジスト組成物。

6. R¹が1, 4-フェニレン基及び1, 3-フェニレン基から選択されるアリーレン基である前記3記載のレジスト組成物。
7. R²が置換基を有してもよいアルキレン基、または置換基を有してもよいシクロアルキレン基である前記3記載のレジスト組成物。
8. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）の含有量が、組成物の樹脂成分中3～50質量%である前記1記載のレジスト組成物。
9. 前記1乃至8のいずれかに記載のレジスト組成物と着色剤とを含有することを特徴とするインク。
10. 前記1乃至8のいずれかに記載のレジスト用組成物を基板にパターン印刷した後加熱して、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）を熔融させながら硬化させることを

特徴とするレジスト用組成物の硬化方法。

- 1 1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の熱熔融および熱硬化温度が 40～250℃である前記 10 のレジスト組成物の硬化方法。
- 1 2. 前記 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物の熱硬化物。
- 1 3. 前記 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物の硬化物からなることを特徴とする絶縁保護皮膜。
- 1 4. 前記 1 乃至 8 のいずれかに記載のレジスト組成物の硬化物からなることを特徴とする層間絶縁膜。
- 1 5. 前記 1 3 記載の絶縁保護皮膜を有することを特徴とするプリント配線板。
- 1 6. 前記 1 4 記載の層間絶縁膜を有するプリント配線板。

【発明の効果】

【0008】

本発明の結晶性樹脂を含有するレジスト組成物は、ブリードや熱硬化時のダレが起きないことにより、細線の線幅保持性に優れ、高精細なパターン形成用の熱硬化性ソルダーレジストや層間絶縁膜に好適に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A)
- 1-1. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A)

本発明に使用される両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) は、結晶性領域と無定形領域が混在しているものである。無定形領域は溶剤または他の液状樹脂に溶解することができるが、結晶性領域では溶剤または他の液状樹脂に溶解することができない。その結果、あたかも微小な結晶性領域を架橋点として非常に緩やかな 3 次元架橋を形成され、構造粘性が組成物に付与される。この構造粘性によってパターン印刷後のブリードが抑制される。さらに両末端に反応性基を有することにより、融点以上に加熱されると、結晶領域の熔融と同時に他の樹脂成分と速やかに反応することができるので、熱硬化時のダレも抑制できる。

【0010】

ここで、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の融点は、レジスト組成物の熱硬化温度以下の温度が好ましい。好ましい温度範囲としては 40～250℃が挙げられ、より好ましくは 80～200℃である。40℃より低いと熱硬化時にレジスト組成物に構造粘性を付与できず、ダレ、ブリードが起こってしまう。250℃より高くなると加熱時に結晶性樹脂が熔融しないまま硬化してしまうので、硬化物の樹脂相が不均一となってしまう、硬化物の機械的強度が低下する。また、樹脂成分の熱分解も起こり、硬化物の絶縁性、耐久性も低下する。

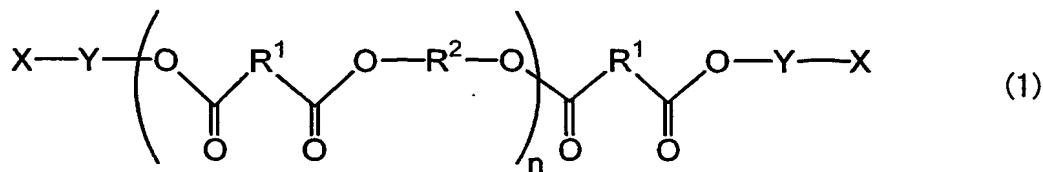
【0011】

レジスト組成物の樹脂中における両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の含有量は、3～50質量%が好ましく、さらに好ましくは 5～40質量%である。3質量%より少ないとダレ、ブリードの抑制が不十分であり、50質量%を超えると、基材との密着性が低下する。

【0012】

本発明において使用可能な両末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の骨格としては、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリオレフィン等の一般的な結晶性樹脂を挙げることができるが、下記式 (1) で表わされる結晶性のポリエステル樹脂 (A1) が他の樹脂成分との相溶性、熱硬化物の特性の点から特に好ましい。

【化3】



(式中、Xは反応性基を表わし、Yは2価の有機基を表わし、R¹は置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、R²は2価の有機基を表わし、nは1～30の整数を表わす。)

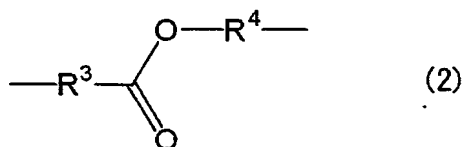
【0013】

Xは、結晶性樹脂が熔融した後に他の樹脂成分と反応する部位である。ここで、Xとして好ましい官能基としては、オキセタニル基、エポキシ基、アジリジニル基、カルボキシル基、酸無水物基、エチレン性不飽和基、水酸基、メルカプト基、オキサゾリン基、イソシアネート基、アミノ基等を挙げることができるが、安定性と反応性のバランスより、オキセタニル基、カルボキシル基、酸無水物基、エチレン性不飽和基、水酸基が特に好ましい。

【0014】

また、Yは上記Xとポリエステル主鎖を結合させる部位であり、2価の有機基であれば任意に選択することができる。好ましい例としては置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基、下記式(2)から選択される基が挙げられる。

【化4】



(式中、R³及びR⁴はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基または置換基を有してもよいアリーレン基を表わし、R⁴は反応性基Xと結合する。)

ここで置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルキレン基の具体例としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等を例示できる。

また、式(2)におけるR³、R⁴は置換基を有してもよいアルキレン基、置換基を有してもよいシクロアルキレン基または置換基を有してもよいアリーレン基を表わす。ここで置換基を有してもよいアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいシクロアルキレン基の具体例としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、2-カルボキシシクロヘキシレン基等が挙げられ、置換基を有してもよいアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、2-カルボキシフェニレン基、1, 4-ナフタリレン基、2, 6-ナフタリレン基等を挙げることができる。

【0015】

また、R¹は置換基を有してもよいアリーレン基を示し、式(1)の樹脂に結晶性を付与する部位である。好ましいアリーレン基としては、1, 3-フェニレン基、4-メチル

ー１，３－フェニレン基、５－メチル－１，３－フェニレン基、４，５－ジメチル－１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、２－メチル－１，４－フェニレン基、２，３－ジメチル－１，４－フェニレン基、２，５－ジメチル－１，４－フェニレン基、１，４－ナフタリレン基、２，６－ナフタリレン基等を挙げられるが、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基が、結晶性が高いことにより好ましい。

【0016】

また、 R^2 は2価の有機基であり、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基が好ましい。置換基を有しても良いアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

【0017】

重合度 n は 1~30 が好ましく、より好ましくは 1~20 である。 n が 0 では結晶性が発現せず、30 を超えると単位重量当たりの末端反応性基の濃度が下がり、熱硬化性が低下する。

【0 0 1 8】

1-2. 式(1)で示される結晶性樹脂(A1)の製造方法

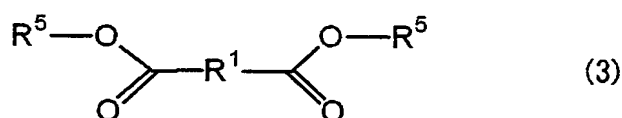
式(1)で示される結晶性樹脂の主鎖となるポリエステル骨格は下記に挙げられるいずれかの方法で合成することができる。

(i) 式 (3) で示される化合物 (B) 及び式 (4) で示される化合物 (C) を用いてエステル交換反応を行なう方法。

(ii) ジカルボン酸及び式(4)で示される化合物(C)を用いて脱水縮合反応を行なう方法。

(iii) ジカルボン酸ハライド及び式(4)で示される化合物(C)を用いた反応により合成する方法。

【化5】



(式中、 R^1 は前記と同じ意味を表わし、 R^5 はアルキル基またはアルケニル基を表わす。)

【化6】



(式中、 R^2 は前記と同じ意味を表わす。)

【0 0 1 9】

しかし、反応の容易さ、後処理工程の簡便さ、イオン性不純物が少ないことより、より (i) のエステル交換反応がより好ましい。

反応性基は上記ポリエステル主鎖を合成した後に導入するが、場合によっては上記エステル交換反応時に導入しても構わない。

【0020】

ここでエステル交換反応に使用する各原料について以下に詳細に説明する。

1-2-1. 式 (3) で示される化合物 (B)

化合物（B）はポリエステル樹脂の結晶性を制御するために使用する。

ここで、 R^1 は式(1)の R^1 と同じでアリーレン基を表わし、式(1)の樹脂(A1)

に結晶性を付与する部位である。好ましいアリーレン基としては、1, 3-フェニレン基、4-メチル-1, 3-フェニレン基、5-メチル-1, 3-フェニレン基、4, 5-ジメチル-1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2, 3-ジメチル-1, 4-フェニレン基、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフタリレン基、2, 6-ナフタリレン基等を挙げられるが、結晶性が高いことより、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基がより好ましい。

【0021】

また、 R^5 は、エステル交換反応時に生成するアルコール(R^5OH)が容易に反応蒸留により反応器から系外に留去できるように、炭素数1~6のアルキル基あるいはアルケニル基が好ましい。特に好ましくは炭素数1~4のアルキル基、または炭素3から4のアルケニル基である。そのような置換基の具体例としては、アルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が挙げられ、アルケニル基としては、アリル基、ブテニル基等が挙げられる。

【0022】

本発明で用いられる化合物(B)の具体例としては、イソフタル酸、4-メチルイソフタル酸、4, 6-ジメチルイソフタル酸、テレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、2, 3-ジメチルテレフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-*n*-プロピルエステル、ジイソプロピルエステル、ジ-*n*-ブチルエステル、ジ-*sec*-ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-*tert*-ブチルエステル、ジ-*n*-ペンチルエステル、ジ-*n*-ヘキシルエステル、ジアリルエステル、ジブテニルエステル等が挙げられる。

【0023】

1-2-2. 式(4)で示される化合物(C)

本発明において化合物(C)は、本発明に使用される結晶性ポリエステル樹脂(A1)の融点をコントロールするために使用する。

ここで、 R^2 は、置換基を有しても良いアルキレン基、置換基を有しても良いシクロアルキレン基が好ましい。置換基を有しても良いアルキレン基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、メチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2, 2-ジメチルプロピレン基等が挙げられ、置換基を有しても良いシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

【0024】

本発明で用いられる化合物(C)の具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0025】

1-3. ポリエステル主鎖の製造条件

ここで使用するエステル交換反応においては、従来知られているエステル交換触媒を使用できるが、特に好ましい触媒はアルカリ金属、アルカリ土類金属及びそれらの酸化物、及び弱酸塩、Mn、Zn、Cd、Zr、Pb、Ti、Co、Snの酸化物、水酸化物、無機酸塩、アルコラート、有機酸塩、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジブチルスズジクロライド等の有機スズ化合物等である。

【0026】

これらの触媒の使用量は、触媒の活性によっても異なるが、適度な速度でアルコールを

留出させえるような量を使用すべきである。一般的には、原料の化合物 (A) に対して 0.0001 質量% ~ 1 質量%、好ましくは 0.001 ~ 0.5 質量% 使用される。

【0027】

反応実施の形態としては、原料の化合物 (B) より生成する炭素数 1 ~ 6 のアルコールの沸点以上に加熱して、エステル交換反応を行なわせ、ポリエステル生成に有利なように生成する炭素数 1 ~ 6 のアルコールを反応蒸留により反応器から系外に留去する。一般に常圧か加圧下に反応を行なうが、反応の転化率が上がってくるとともに、反応系内を減圧にして炭素数 1 ~ 6 のアルコールの留去を速やかに行なう方法が効果的である。

【0028】

反応温度は、上述したように原料の化合物 (B) より生成する炭素数 1 ~ 6 のアルコールの沸点以下ではアルコールの留去を効果的に行なうことができず、また、あまり温度が高いと、化合物 (C) の留出の問題があるので、一般的には 100 ~ 250℃ の間、より好ましくは 130 ~ 200℃ の間で選択される。

【0029】

反応終了後の結晶性ポリエステル樹脂の取り出しは、種々の方法で実施できる。例えば反応後に蒸留や適当な貧溶媒を用いた再沈により原料、副生成物を抜いて精製することも可能であるが、通常はそのままでも使用することが出来るので、工業的にはその方が有利である。

【0030】

1-4. 反応性基の導入方法

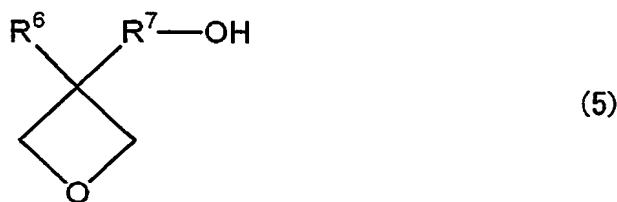
本発明に用いられる式 (1) の結晶性樹脂 (A1) の反応性基としては、特に好ましくオキセタニル基、水酸基、エチレン性不飽和基、カルボキシ基、酸無水物基が用いられる。各反応性基の導入方法は、特に限定されないが、例えば以下の導入方法が挙げられる。

【0031】

1-4-1. オキセタニル基

オキセタニル基は、結晶性ポリエステルを合成する時のエステル交換反応時に下記式 (5) で示される化合物 (D) を使用することにより導入できる。

【化7】



(式中、 R^6 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わし、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表わす。)

【0032】

R^6 としては、水素原子及び炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基がいずれも好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が例示されるが、原料の入手の容易性からメチル基、エチル基が特に好ましい。

また、 R^7 は炭素数が 1 ~ 6 のアルキレン基が好ましい。具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基が例示されるが、原料の入手の容易性からメチレン基、エチレン基が特に好ましい。

【0033】

1-4-2. 水酸基

水酸基は、結晶性ポリエステル樹脂を合成する時のエステル交換反応時に、式 (4) で示される化合物 (C) を、式 (3) で示される化合物 (B) よりモル比で過剰に使用することにより導入できる。

【0034】

1-4-3. エチレン性不飽和基

エチレン性不飽和基は、結晶性ポリエステルを合成する時のエステル交換反応時に、R⁴がアリル基、ブテニル基等のアルケレン基を有する式(3)で示される化合物(B)を、式(4)で示される化合物(C)よりモル比で過剰に使用することにより導入できる。また、上記水酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂の末端水酸基に、2-メタクリロイルイソシアネート等の1分子中にエチレン性不飽和基とイソシアネートを有する化合物のイソシアネート基を反応させてもよい。

【0035】

1-4-4. カルボキシル基

カルボキシル基は、上記水酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂の末端の水酸基に、無水コハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸等の酸無水物を反応させることにより、導入できる。

【0036】

1-4-5. 酸無水物基

酸無水物基は、上記水酸基を有する結晶性ポリエステル樹脂の末端の水酸基に無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸無水物等の1分子中に酸無水物基を2個有する化合物や、無水トリメリット酸クロライドのように1分子中に酸無水物基とカルボン酸ハライドを有する化合物を用いることで容易に導入できる。

【0037】

2. 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)以外の樹脂成分

本発明に用いられる両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)以外の樹脂成分としては、上記結晶性樹脂(A)と反応させることができ、なおかつソルダーレジスト用組成物に用いることが可能な非晶性の熱硬化性樹脂が好ましい。

【0038】

そのような熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メラミン誘導体(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等)、尿素化合物(例えば、ジメチロール尿素等)、ビスフェノール系化合物(例えば、テトラメチロール・ビスフェノールA等)、オキサゾリン化合物等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、本発明に用いられる結晶性樹脂末端の反応性基との反応の容易さ、長期絶縁特性、耐熱性、加工性の観点よりエポキシ樹脂が好ましい。

【0039】

2-1-1. エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は1分子中に2個以上のオキシラン基を含む化合物であり、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂などの一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が挙げられる。さらに、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、及びビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。本発明において、これらのエポキシ樹脂は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0040】

2-1-2. エポキシ樹脂の硬化触媒

上記エポキシ樹脂は硬化触媒の存在下で硬化でき、そのような硬化触媒としては、3級アミン、イミダゾール化合物等のエポキシ基の重合を促進する触媒作用を有する化合物が挙げられる。

【0041】

3級アミン系化合物の具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビスシクロ(5. 4. 0)ウンデセン-1等が挙げられる。

【0042】

イミダゾール系化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテート、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等が挙げられる。

これらの3級アミン系化合物及びイミダゾール系化合物のさらに詳細な具体例は、「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社シーエムシー, 1994年発行) 94~107頁に記載されている。

【0043】

2-1-3. エポキシ樹脂の硬化剤

また、エポキシ樹脂の硬化触媒以外に、エポキシ基と反応する官能基を有する化合物を硬化剤として用いることができる。硬化剤としては、1級もしくは2級アミン系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物等エポキシ基に付加する官能基を有する化合物が挙げられる。

【0044】

1級もしくは2級アミン系化合物の具体例としては、エチレンジアミン、トリエチレントラミン、ポリオキシプロピレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ノルボルネンジアミン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5. 5)ウンデカン、m-キシリレンジアミン等の脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミンが挙げられる。さらに詳しくは「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社シーエムシー, 1994年発行) 41~93頁に記載されている。

【0045】

酸無水物系化合物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレントラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレントラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリレート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリレート)、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸部分無水物等が挙げられる。さらに詳しくは「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」(株式会社シーエムシー, 1994年発行) 117~145頁に記載されている。

【0046】

フェノール系化合物の具体例としては、ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フェノールノボラック、*o*-クレゾールノボラック、*p*-クレゾールノボラック、*t*-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、ポリ-*p*-ビニルフェノール、ビスフェノールA型ノボラック等が挙げられる。さらに詳しくは「エポキシ樹脂硬化剤の新展開」（株式会社シーエムシー、1994年発行）149～162頁に記載されている。

酸無水物系化合物及びフェノール系化合物はエポキシ基との反応性を上げるため、前述した3級アミン系化合物やイミダゾール系化合物を加えても良い。

【0047】

3. その他構成成分

3-1. 無機充填剤

本発明のレジスト組成物には、粘度特性の改良、耐熱性の向上、硬度の向上のため、無機充填剤を配合することができる。

無機充填剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸塩化合物等が挙げられる。

【0048】

3-2. 有機溶剤

また、本発明のレジスト組成物には、粘度調節などのために必要に応じて有機溶媒を添加して使用してもよい。粘度を調節することによって、対象物上に塗布したり、印刷したりしやすくなる。

【0049】

有機溶媒としては、イソプロパノール、1-ブタノール、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらは、単独または2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0050】

有機溶媒の使用量は、レジスト組成物の粘度が500～500,000mPa・s [B型粘度計 (Brookfield Viscometer) にて25℃で測定] になるよう調節するのが好ましい。更に好ましくは1,000～500,000mPa・sである。このような粘度であると対象物への塗布や印刷により適し、使用しやすくなる。

【0051】

3-3. 難燃性付与剤

ソルダーレジストの場合、用途によっては難燃性を要求される場合があるので、その場合、難燃性付与剤を配合しても構わない。

難燃性付与剤としては、臭素化合物、水和金属化合物、リン系化合物、アンチモン系化合物を挙げることができる。

【0052】

3-3-1. 臭素化合物

臭素化合物の具体例としては、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジプロモプロピルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テ

トラプロモビスフェノールA-ビス (プロモエチルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA-ビス (エトキシレート)、テトラプロモビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールS-ビス (2, 3-ジプロモプロピルエーテル)、臭素化フェニルグリシジルエーテル、ヘキサプロモベンゼン、ペンタプロモトルエン、ヘキサプロモシクロドデカン、デカプロモジフェニルオキシライド、オクタプロモジフェニルオキシライド、エチレンビス (ペンタプロモフェニル)、エチレンビス (テトラプロモフタルイミド)、テトラプロモ無水フタル酸、トリプロモフェノール、トリス (トリプロモフェノキシ) トリアジン、ポリジプロモフェニレンオキシライド、ビス (トリプロモフェノキシエタン)、トリプロモネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ペンタプロモベンジルアクリレート、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ポリ (ペンタプロモベンジルアクリレート)、ポリプロモスチレン等が挙げられる。

【0053】

3-3-2. 水和金属化合物

水和金属化合物は、結晶水をもつ金属化合物であり、例えば熱分析によるモル当たりの結水量が12～60% (質量%) の範囲のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。難燃効果等の点から好ましくは、熱分解時の吸熱量が400 J/g以上、より好ましくは600～2500 J/gの水和金属化合物が用いられる。かかる水和金属化合物の具体例としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ドーソナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和石膏、ホウ酸亜鉛、メタホウ素酸バリウム、亜鉛ヒドロキシスズ酸塩、カオリン、バーミキュライト等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいものは水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムである。

【0054】

3-3-3. リン系化合物

リン系化合物は、「P-O-Z」 (Zは有機基) の化学構造を有する化合物が好ましい。通常はリン原子が3価のものまたは5価のものが使用される。3価のものとしては、ホスファイト化合物、ホスホナイト化合物、ホスフィナイト化合物がある。一方、5価のリン原子を有するものとしては、ホスフェート化合物、ホスホネート化合物、ホスフィネート化合物がある。これらの中で5価のリン原子を有するリン酸エステル化合物が保存安定性の観点から好ましく使用される。これらのリン酸エステル化合物のエステルを形成する有機基は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環族炭化水素基等のいずれであってもよいが、中でも難燃性及びハンダ耐熱性の観点から、芳香族炭化水素基を有するものであることが好ましい。

【0055】

そのようなリン酸エステル化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス (ジフェノール) ホスフェート、ビスフェノールAビス (ジフェニルホスフェート)、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

また、上記リン系化合物以外にも「-P (Z)₂=N-」 (Zは有機基) の構造を有するホスファゼン化合物のようなものも問題なく使用することができる。

【0056】

3-3-4. アンチモン化合物

アンチモン系化合物の具体例としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。

【0057】

3-4. その他添加剤

本発明のレジスト組成物は、さらに着色剤を加えてインクとして使用することもできる。着色剤としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等が挙げられる。インクとして使用する場合も、その粘度は500～500,000 mP・s [B型粘度計 (Brookfield Viscometer) にて25℃にて測定] である

ことが好ましい。

【0058】

また、流動性改良のために、ワックスや界面活性剤を配合することができる。その具体例としては、ポリアミドワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられる。界面活性剤の具体例としては、シリコンオイル、高級脂肪酸エステル、アミド等が挙げられる。これらの流動性調整剤は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、前述の無機充填剤を使用すると、レジスト用組成物の流動性だけではなく、密着性、硬度などの特性も改良できるため好ましい。

【0059】

また、本発明のレジスト組成物には必要に応じて、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を添加することができる。熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等が挙げられる。増粘剤としては、アスベスト、オルベン、ベントン、モンモリロナイト等が挙げられる。消泡剤は、印刷、塗工時及び硬化時に生じる泡を消すために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等が挙げられる。

また、保存安定性のために紫外線防止剤、可塑剤などを、本発明の主旨を損ねない範囲で添加することができる。

【0060】

5. レジスト組成物の製造方法

本発明のレジスト組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合した後、ニーダー、3本ロール、ビーズミルなどの公知の分散・混練方法を用いて製造される。しかし、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)は他の樹脂成分に混合・分散させるのが困難な場合があるので、結晶性樹脂(A)を有機溶剤で膨潤させてから混合することが好ましい。有機溶剤で膨潤させることにより、結晶性樹脂(A)は上記分散・混練方法で容易に分散できる。

【0061】

両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)の溶剤への膨潤方法としては、結晶性樹脂(A)のパウダーと有機溶剤を混合するだけでも可能であるが、好ましくは有機溶剤の存在下、結晶性樹脂(A)の融点以上に加熱・溶融させた後、室温まで冷却させた方が結晶性樹脂(A)の膨潤度が高くなり、分散・混練が用意となる。この時使用される好ましい有機溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。

【0062】

6. 硬化方法

本発明のレジスト組成物は、スクリーン印刷等の塗布方法でプリント配線板にパターンを作成した後、そのまま熱処理することにより硬化物とすることができる。

融点以上に加熱されると、両末端に反応性基を有する結晶性樹脂(A)は溶融すると同時に、その他の樹脂成分と反応し、3次元架橋により硬化する。硬化温度の範囲は、結晶性樹脂(A)の融点以上から樹脂成分の熱分解温度までの範囲であれば何ら問題ないが、本発明に用いられる結晶性樹脂(A)の融点が40~250℃であることから、硬化温度は40~250℃の範囲が好ましく、より好ましくは80~200℃である。40℃未満であると硬化時間がかかりすぎ、250℃を超えると樹脂成分の熱分解が起こるので好ましくない。

【実施例】

【0063】

以下に、合成例及び実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例

にのみ限定されるものではない。

【0064】

<末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の合成>

合成例 1:

ジアリルテレフタレート (昭和電工(株)製) 246.3 g (1.00mol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (宇部興産(株)製) 116.2 g (1.00mol)、ジブチル錫オキサイド 0.25 g (東京化成(株)製) を蒸留装置のついた 500 ml 四口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら 7 時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに 3 時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1, 4-ブタンジオール (東京化成(株)製) 45.0 g (0.500mol) を加え、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら 4 時間反応させた。その後、ジブチル錫オキサイド 0.25 g を加え、減圧してさらに 10 時間反応させた。前記反応後、系内を常圧、窒素雰囲気下としてから放冷し、末端オキセタニル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0065】

合成例 2:

ジアリルテレフタレート 246.3 g (1.00mol)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン 116.2 g (1.00mol)、ジブチル錫オキサイド 0.25 g を蒸留装置のついた 500 ml 四口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら 7 時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに 3 時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷した後、1, 6-ヘキサンジオール (東京化成(株)製) 59.09 g (0.500mol)、ジブチル錫オキサイド 0.25 g を加え、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら 4 時間反応させた。その後、減圧してさらに 4.5 時間反応させた。前記反応後、系内を常圧、窒素雰囲気下としてから放冷し、末端オキセタニル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0066】

合成例 3:

ジアリルテレフタレート 322.5 g (1.31mol)、1, 6-ヘキサンジオール 77.4 g (0.65mol)、ジブチル錫オキサイド 0.32 g を蒸留装置のついた 500 ml 四口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら 6 時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに 6 時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷することで、末端アリル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0067】

合成例 4:

ジアリルテレフタレート 261.7 g (1.06mol)、1, 6-ヘキサンジオール 188.4 g (1.59mol)、ジブチル錫オキサイド 0.26 g を蒸留装置のついた 500 ml 四口セパラブルフラスコに入れ、175℃、窒素気流下で攪拌し、生成するアリルアルコールを留去しながら 4 時間反応させた。その後、反応系内を減圧してさらに 3 時間反応させた。前記反応系内を常圧窒素雰囲気下とし、放冷することで、末端水酸基を有する結晶性樹脂を得た。

【0068】

合成例 5:

合成例 4 で得られた末端水酸基を有する結晶性樹脂 62.0 g (水酸基 0.202 当量)、無水コハク酸 (東京化成(株)製) 20.27 g (0.202mol)、 γ -ブチロラクトン (以下 BL と略記 東京化成(株)製) 190 g を 300 ml 四口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下 120℃ で 6 時間反応を行なった後、150℃ で 3 時間反応を行った。反応液は FT-IR により酸無水物由来のカルボニル基の吸収が消失したのを確認後放冷し、固形分濃度 30 質量% の末端にカルボキシル基を有する結晶性樹脂を得た。

【0069】

合成例 6:

合成例 4 で得られた末端水酸基を有する結晶性樹脂 52.0 g (水酸基 0.168 当量)、無水ピロメリット酸 (東京化成(株)製) 36.7 g (0.168 mol)、BL 207 g を 300 ml 四口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下 120℃ で 5 時間反応を行なった。KF-801、KF-802 (昭和電工(株)製) を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより無水ピロメリット酸のピークが消失したのを確認した後放冷し、固形分濃度 30 質量%の末端に酸無水物基を有する結晶性樹脂を得た。

【0070】

<その他樹脂成分の合成>

ソルダーレジストあるいは層間絶縁膜としての特性を得るため、実施例の組成物に配合する両末端に反応性基を有する合成例 1~6 の結晶性樹脂以外の樹脂の合成を行った。

【0071】

合成例 7: カルボキシル基を有するポリエステル樹脂

温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌機を装着した 4 口フラスコにエピコート 828 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 エポキシ当量: 189 ジャパンエポキシレジン(株)製) 227 g、アジピン酸 (東京化成(株)製) 94 g (0.64 mol)、トリフェニルホスフィン (東京化成(株)製) 5.0 g、エチルカルビトールアセテート (東京化成(株)製) 211 g を仕込み、窒素雰囲気下 120℃ で酸価が一定になるまで反応を行なった。さらに無水コハク酸 (東京化成(株)製) 72 g (0.72 mol) を加え、120℃ で反応を行なった。反応は 120℃ で FT-IR で酸無水物基のカルボニル基の吸収が消失するまで行なった。得られたカルボキシル基を有するポリエステル樹脂の固形分酸価は 90 mg KOH/g、固形分濃度は 65 質量%であった。

【0072】

合成例 8: エポキシ基を有するポリエステル樹脂

温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌機を装着した 4 口フラスコにエピコート 828 236 g、アジピン酸 132 g (0.90 mol)、トリフェニルホスフィン 4.7 g、エチルカルビトールアセテート 198 g を仕込み、窒素雰囲気下 120℃ で酸価がほぼなくなるまで反応を行なった。得られたエポキシ基を有するポリエステル樹脂の固形分濃度は 65 質量%であった。

【0073】

合成例 9: エチレン性不飽和基を有するポリエステル樹脂

温度計、冷却管、窒素導入管、攪拌機を装着した 4 口フラスコにエピコート 828 236 g、アジピン酸 132 g (0.90 mol)、アクリル酸 (東京化成(株)製) 8.6 g、トリフェニルホスフィン 4.7 g、エチルカルビトールアセテート 203 g を仕込み、空気雰囲気下 100℃ で酸価がほぼなくなるまで反応を行なった。得られたエチレン性不飽和基を有するポリエステル樹脂の固形分濃度は 65 質量%であった。

【0074】

<末端に反応性基を有する結晶性樹脂 (A) の融点測定>

合成例 1~5 の結晶性樹脂 (A) は、N, N-ジメチルホルムアミド (純正化学(株)製) 中で加熱・溶解した後に、メタノールで再沈を行なうことで精製し、さらに真空乾燥することでメタノールを除いた。得られた合成例 1~5 の結晶性樹脂は示差熱分析計 (DSC 8230 (株)リガク製) により融点を測定した。測定は窒素雰囲気下、10℃/分の昇温速度で、40~200℃の範囲で実施した。測定は 2 回行い 2 回目に検出した融点を表 1 に示した。

合成例 6 の酸無水物基を有する結晶性樹脂は、酢酸エチル: n-ヘキサン=3:1 (体積比) の混合溶媒で再沈を行なうことで精製し、後は同様の方法で融点を測定した。

【0075】

【表1】

樹脂	融点(℃)
合成例1	155
合成例2	96
合成例3	93
合成例4	129
合成例5	125
合成例6	98

【0076】

実施例1～6及び比較例1～2：ソルダーレジスト組成物の調製

表2に示す配合割合（単位：質量部）の主剤、硬化剤を別々に三本ロールミル（（株）小平製作所製型式、RIII-1RM-2）に3回通して混練りすることにより実施例1～6及び比較例1～2の熱硬化性組成物を調製した。

ここで、合成例1～3の末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）は、固形分濃度が50質量%になるようにBLを加えた後、120℃に加温・溶解した後に放冷してBLに膨潤した状態のものを使用した。

【0077】

<ソルダーレジスト組成物の評価>

以下のようにして実施した線幅、ブリード、屈曲性、ハンダ耐熱及び電気絶縁性（絶縁抵抗）の評価結果を表3に示す。

【0078】

・線幅

実施例1～6及び比較例1～2のソルダーレジスト組成物を300 μ mの線幅を印刷できる150メッシュポリエステル版で、75 μ m厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン（株）製〕スクリーン印刷により塗布した。印刷された線幅をマイクロスコプ（VH-8000（株）キーエンス製）で測定した後、1時間室温で放置してから160℃ 20分で熱硬化を行なった。熱硬化を行なった各基板について再度マイクロスコプで線幅を測定した。

【0079】

・ブリード

実施例1～6及び比較例1～2のソルダーレジスト組成物を300 μ mの線幅を印刷できる150メッシュポリエステル版で、エポキシ樹脂基板上にスクリーン印刷により塗布した。その後1時間室温で放置してから160℃ 20分で熱硬化を行なった。熱硬化を行なった各基板についてマイクロスコプでブリードの幅を測定した。

【0080】

・屈曲性

実施例1～6及び比較例1～2のソルダーレジスト組成物を#100メッシュポリエステル版でスクリーン印刷により塗布し、160℃ 20分で熱硬化した。基板は25 μ m厚ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）100H、東レ・デュポン（株）製〕を用いた。ソルダーレジスト組成物を塗布・熱硬化したポリイミドフィルムを、塗布面を外側に180°に折り曲げて硬化膜の白化の有無を調べた。以下の基準で屈曲性の評価した。

○：硬化膜の白化なし、

×：硬化膜が白化、もしくは亀裂が生じる。

【0081】

・ハンダ耐熱

JIS-C-6481の試験法に準じて、実施例1～6及び比較例1～2のソルダーレ

ジスト組成物を#100メッシュポリエステル版でスクリーン印刷により塗布し、160℃、20分で熱硬化した。基板は銅箔（厚さ35 μ m）片面積層ポリイミドフィルム（厚さ50 μ m）からなるプリント基板〔ユピセル（登録商標）N、宇部興産（株）製〕を1%硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したものを使用した。ソルダーレジスト組成物を塗布・熱硬化した基板を260℃のハンダ浴に5秒間フロートさせることを1サイクルとして、硬化膜を目視で観察し、硬化膜に“フクレ”と“ハンダもぐりこみ”がなく、全く変化が認められないと判定された最大のサイクル数で評価した。

【0082】

・電気絶縁性（絶縁抵抗）

市販の基板（IPC規格）のIPC-C（櫛型パターン）上に、実施例1～6及び比較例1～2のソルダーレジスト組成物を#100メッシュポリエステル版でスクリーン印刷により塗布し、160℃ 20分で熱硬化した。その基板を85℃、相対湿度85%の雰囲気下において192時間放置し、この処置前後で絶縁抵抗値を測定して電気絶縁性を評価した。絶縁抵抗値の測定は、処置前後の基板をJIS-C5012に準じて100V直流電圧を加え1分間保った後、その電圧印加状態で電気絶縁計にて行なった。

【0083】

【表 2】

表 2 ソルダージェジスト組成物配合組成 ※()内は固形分

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
主剤	結晶性樹脂	合成例1(末端オキセタニル基 BL50質量%含有)	30.0(15.0)		
		合成例2(末端オキセタニル基 BL50質量%含有)			
		合成例3(末端アシル基 BL50質量%含有)	30.0(15.0)	30.0(15.0)	
		合成例4(末端水酸基 BL50質量%含有)			30.0(15.0)
	その他樹脂成分	合成例7(65質量%)	46.2(30.0)		
		合成例9(65質量%)		46.2(30.0)	36.9(24.0)
		EPPN-501H *1 (固形分80質量%ECA *2 溶液)	22.5(18.0)		15.0(12.0)
		リポキシ SP-4010 *3		18.0(18.0)	
	着色剤	BN-1015 *4			12.0(12.0)
		フタロシアニングリーン	1.0(1.0)	1.0(1.0)	1.0(1.0)
	無機充填剤	ハイフラー #5000PJ *5	10.5(10.5)	10.5(10.5)	10.5(10.5)
		B34 *6	25.0(25.0)	25.0(25.0)	25.0(25.0)
硬化剤	添加剤	TSA-750S *7	0.5(0.5)	0.5(0.5)	0.5(0.5)
	希釈溶剤	ECA	3.0(0.0)	3.0(0.0)	3.0(0.0)
		主剤合計	138.7(100.0)	134.2(100.0)	133.9(100.0)
	バインダー樹脂	ハロン80 *8 (固形分70% DPGM *9 溶液)	6.0(4.2)	6.0(4.2)	6.0(4.2)
	硬化触媒	キュアゾール C11ZCNS *10	2.0(2.0)	2.0(2.0)	2.0(2.0)
		ジクミルパーオキサイド *11			
	無機充填剤	ハイフラー #5000PJ	1.6(1.6)	1.6(1.6)	1.6(1.6)
	添加剤	アエロジル #380 *12	0.1(0.1)	0.1(0.1)	0.1(0.1)
	希釈溶剤	ECA	1.0(0.0)	1.0(0.0)	1.0(0.0)
		硬化剤合計	10.7(7.9)	10.7(7.9)	10.7(7.9)
主剤:硬化剤 配合比率		138.7:10.7	138.7:10.7	134.2:4.0	133.9:10.7

- *1 EPPN-501H:トリフェニルメタン型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製)
 *2 ECA:エチルカルビトールアセテート(東京化成(株)製)
 *3 リポキシ SP-4010:エポキシアクリレート(昭和高分子(株)製)
 *4 BN-1015:酸無水物基含有ポリブタジエン樹脂(日本曹達(株)製)
 *5 ハイフラー #5000PJ:タルク(松村産業(株)製)
 *6 B34:硫酸バリウム(堺化学工業(株)製)
 *7 TSA-750S:ポリアルキルシロキサン(東芝シリコン(株)製)
 *8 ハロン80:アセトフェノン樹脂(本州化学工業(株)製)
 *9 DPGM:ジブチレングリコールメチルエーテル
 *10 1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダズリウム トリメテート(四国化成(株)製)
 *11 ジクミルパーオキサイド(日本油脂(株)製)
 *12 アエロジル #380:二酸化珪素(日本アエロジル(株)製)

【表3】

表 2 (続き) ソルダレーレジスト組成物配合組成 ※()内は固形分

		実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
主剤	結晶性樹脂	合成例5(末端カルボキシ基 BL70質量%含有)			
		合成例6(末端酸無水物基 BL70質量%含有)	50.0(15.0)		
		合成例8(65質量%)	46.2(30.0)	46.2(30.0)	
	その他樹脂成分	EPPN-501H(固形分80質量%ECA溶液)	22.5(18.0)	22.5(18.0)	22.5(18.0)
		エピコート828 *13		15.0(15.0)	15.0(15.0)
		IPU-22AH *14			30.0(30.0)
		フタロシアニングリーン	1.0(1.0)	1.0(1.0)	1.0(1.0)
	着色剤	ハイフイラー #5000PJ	10.5(10.5)	10.5(10.5)	10.5(10.5)
	無機充填剤	B34	25.0(25.0)	25.0(25.0)	25.0(25.0)
	添加剤	TSA-750S	0.5(0.5)	0.5(0.5)	0.5(0.5)
硬化剤	希釈溶剤	ECA	-	8.0(0.0)	3.0(0.0)
	主剤合計		158.2(100.0)	128.7(100.0)	107.5(100.0)
	バインダー樹脂	ハロン80(固形分70% DPGM溶液)	6.0(4.2)	6.0(4.2)	6.0(4.2)
	硬化触媒	キュアゾール C11ZCNS	2.0(2.0)	2.0(2.0)	2.0(2.0)
	無機充填剤	ハイフイラー #5000PJ	1.6(1.6)	1.6(1.6)	1.6(1.6)
	添加剤	アエロジル #380	0.1(0.1)	0.1(0.1)	0.1(0.1)
	希釈溶剤	ECA	1.0(0.0)	1.0(0.0)	1.0(0.0)
	硬化剤合計		10.7(7.9)	10.7(7.9)	10.7(7.9)
	主剤:硬化剤 配合比率		155.7:10.7	128.7:10.7	133.9:10.7

*13: エピコート828:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製)

*14: IPU-22AH:7, 12-ジメチル-7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸部分無水物(岡村製油(株)製)

【表 4】

表 3 評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
線幅 (μ m)	280 300	280 290	280 300	280 290	280 290	280 290	280 420	280 320
ブリード	無	無	無	無	無	無	無	有 (0.3mm)
屈曲性 (180° 折り曲げ)	○	○	○	○	○	○	○	○
ハンダ耐熱 (260°C×5秒)	2回	2回	2回	2回	2回	2回	2回	2回
電気絶縁性 処理前	3.7×10^{13}	5.5×10^{13}	9.7×10^{12}	1.1×10^{13}	2.5×10^{13}	4.7×10^{13}	2.8×10^{13}	3.8×10^{13}
(Ω) 処理後	1.2×10^{12}	1.9×10^{12}	1.2×10^{12}	1.2×10^{12}	1.1×10^{12}	3.7×10^{12}	1.9×10^{12}	2.7×10^{12}

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スクリーン印刷後に生じるブリードや加熱時に発生するダレを抑制して高精細なパターン形成の可能なソルダーレジストや層間絶縁膜に好適な熱硬化性のレジスト組成物、その硬化方法及び用途を提供する。

【解決手段】 両末端に反応性基を有する結晶性樹脂（A）を含有することを特徴とするレジスト組成物、そのレジスト組成物と着色剤とを含有するインク、そのレジスト用組成物の硬化方法、そのレジスト組成物の熱硬化物、そのレジスト組成物からなる絶縁保護皮膜及び層間絶縁膜、並びに前記膜を有するプリント配線板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-393772
受付番号	50301934659
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 12 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 3 - 3 9 3 7 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016698

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-393772
Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse